

DIALOG(R)File 352 Derwent WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004535324

WPI Acc No: 1986-038668/198606

XRAM Acc No: C86-016310

XRPX Acc No: N86-028254

Rubber compsn. for golf ball coybutadiene

rubber and hardening, weighting and curing agents

Patent Assignee: BRIDGESTONE TIRE KK (BRID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Kind Date Applicat No

Kind	Date	Week
JP 60258236	A	19851220
JP 84113941	A	19840605
198606	B	

Priority Applications (No Type Date): JP 84113941 A 19840605
?T/2

1/2/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004535324

WPI Acc No: 1986-038668/198606

XRAM Acc No: C86-016310

XRPX Acc No: N86-028254

Rubber compsn. e rubber, polybutadiene
rubbeagents

Patent Assignee: BRIDGESTONE TIRE KK (BRID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Basic Patent:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60258236	A	19851220	JP 84113941	A	19840605	198606 (No Type Date)
: JP 84113941 A 19840605						

BEST AVAILABLE COPY

Abstract (Basic): JP 60258236 A

Compsn. contains silicone rubber (siloxane unit polymerisation deg. over 800) 4-100 wt.%, polybutadiene rubber (Mooney viscosity over 30, cis-1,4-bonding content over 40%) 96-0 wt.% hardening agent, heightening agent, and curing agent.

The hardening agent is organic metal salt, which emits metal ions on heating. The resin cpd. was prepd. by mixing silicone rubber (polymerisation deg. 7000, -SiRR'-O- monomer unit, R,R': methyl gp. 94%, vinyl gp. 6%) 10 wt.%, polybutadiene rubber (Mooney viscosity 44, cis unit 95%) 90 wt.% acryl acid hardening agent 25 wt.%, heightening agent zinc oxide 45 wt.%, dicumyl peroxide 1.2 wt.%, anit-ageing agent 2,2'-methylene bis (4-metyl-6-tert-butyl phenol) 0.3 wt.%, in 40 deg.c rolls. It was moulded into ball and covered by ionomer resin. Two-piece golf ball was obt'd.

USE/ADVANTAGE The compsn. has high resilience and is useful esp. for the centre core of golf ball. The silicone rubber improves properf ball has high resilience, low energy loss and it can fly long distance.

Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; GOLF; BALL; CORE; CONTAIN; SILICONE; RUBBER; POLYBUTADIENE; RUBBER; HARDEN; WEIGHT; CURE; AGENT

Derwent Class: A12; A26; A86; E12; P36

International Patent Class (Additional): A63B-037/00; C08L-009/00; C08L-083/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E; A08-D01; A08-E01; A12-F01B; E10-A04B;

E10-C04G; E35-C

Plasdoc Codes (KS): 0009 3173 0218 0224 0183 0226 0231 0415 1083 1093 1306
2020 2209 2253 2266 2285 2286 2293 2300 2321 2333 2560 2585 2599 2623
2726 3306

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 032 04- 040 05- 074 075 076 08- 10- 117 119 120 122 15- 220
222 229 231 24- 247 266 267 305 306 329 335 341 364 365 38- 392 394
395 437 44& 443 473 477 489
663 688

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M903 M910 Q130 R038 R043

02 H7 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M212 M262 M281 M320 M416 M782 M903

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-258236

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月20日

C 08 L 9/00

83/04

6681-4J

7016-4J

// A 63 B 37/00

2107-2C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴム組成物

⑯ 特 願 昭59-113941

⑰ 出 願 昭59(1984)6月5日

⑱ 発 明 者 富 田 誠 介 所沢市久米151-15 松が丘1-3-7

⑲ 発 明 者 丹 羽 英 之 狭山市北入曽755-1-1-714

⑳ 発 明 者 橋 本 隆 次 東大和市新堀2-1453-85

㉑ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

ゴ ム 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. シロキサン単位の重合度が800以上であるシリコーンゴム4~100重量%とムーニー粘度が3.0以上であって全ポリマーユニット中のシス-1,4-結合が40%以上であるポリブタジエンゴム96~0重量%とよりなるゴム成分に硬度調整剤、重量調整剤及び硬化剤を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高反撥弾性を有するゴム組成物に関し、更に詳述すると特にゴルフボールの製造に好適に用いられるゴム組成物に関する。

一般に、ゴルフボールは単一の構成材料より形成されたワンピースゴルフボール、コア材料にカバー材料を被覆してなるツーピースゴルフボール及び中心コア材料の廻りに細い弾性帯を巻き付け

たのち、その上を更にカバー材料で被覆してなる系捲きゴルフボールに分けられる。しかしながら、これらのいずれのゴルフボールを製造するにしても、中心コア材料は高反撥弾性を有することが必要である。

従来、ゴルフボールのゴム材料としては、主としてポリブタジエンゴムよりなる高反撥弾性のゴム組成物が用いられ、これらゴム組成物に種々の改良を加えることにより、ゴルフボールの飛距離を増大させることが行なわれているが、ゴム成分としてポリブタジエンゴムを単独で用いただけでは飛距離増大に一定の限界がある。

本発明者らは、上記事情に鑑み、ゴルフボールに使用したときに長い飛距離が保証される高反撥弾性を有するゴム組成物を得るために鋭意検討を行なった結果、シロキサン単位の重合度が800以上であるシリコーンゴムがポリブタジエンゴムと比べてゴルフボール用として好適な高い反撥弾性を有していることを知見すると共に、シロキサン単位の重合度が800以上であるシリコーンゴ

ム4～100%（重量%、以下同じ）とムーニー粘度が30以上であって全ポリマーユニット中のシス-1, 4-結合が40%以上であるポリブタジエンゴム96～0%とよりなるゴム成分に硬度調整剤、重量調整剤及び硬化剤を配合し、これを架橋することによって得られた架橋ゴム組成物をゴルフボールのコア材料として用いた場合、得られたゴルフボールは非常な高反撥弾性を有し、ゴム成分としてポリブタジエンゴムを単独で用いたゴルフボールと比べて飛距離が著しく増大することを発見し、従ってこのように特定のシリコーンゴムを使用し、更にこれに特定のポリブタジエンゴムを組合せることにより、反撥弾性を改善することができ、このゴム組成物がゴルフボール等の高反撥弾性もしくはエネルギー損失の少ないことを要求する部材に有効に使用し得ることを発見し、本発明をなすに至ったものである。

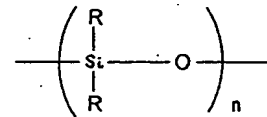
以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のゴム組成物は、シロキサン単位の重合度が800以上であるシリコーンゴム4～100

%とムーニー粘度（ML1+4）が30以上であって全ポリマーユニット中のシス-1, 4-結合が40%以上であるポリブタジエンゴム96～0%とからなるゴム成分に硬度調整剤、重量調整剤及び硬化剤を配合してなるものである。

ここで、ゴム成分中、シリコーンゴムはシロキサン単位の重合度が少なくとも800であることが必要であり、好ましくは6000以上、更に好ましくは9500以上であることが望ましい。重合度が800より小さいものはシリコーンゴム以外のゴム、例えばポリブタジエンゴムと十分な相溶性が得られなくなり、好ましくない。

また、本発明に用いられるシリコーンゴムは、一般式



で表わされるものであって、側鎖R全量のうち0.1～100%がビニル基であることが好ましく、より好ましくは1～50%、特に5～35%

BEST AVAILABLE COPY

であることが望ましい。ビニル基が側鎖の全量に対して0.1%より少ないものは十分な網目構造を形成することができず、その結果ゴム組成物は十分な反撥弾性を示さなくなる場合がある。

また、ビニル基以外の官能基の殆どはメチル基であることが好ましいが、側鎖R全量のうち5%を越えない範囲でフェニル基もしくはトリフルオロエチル基が存在しても差支えない。しかし、フェニル基、トリフルオロエチル基が側鎖の全量に対して5%以上存在する場合、シリコーンゴムのガラス転移温度を著しく上昇させることとなり、その結果ゴム組成物は十分な反撥弾性を示さなくなる場合がある。なお、上記のシリコーンゴムは加熱架橋型のものであることが好ましい。

本発明において、ゴム成分中のシリコーンゴムの含有量は4～100%であり、特に5～40%とすることが好ましい。

上記シリコーンゴムと配合され得るポリブタジエンゴムは、そのムーニー粘度（ML1+4）が30以上であることが必要であり、好ましくは

4.4以上、更に好ましくは60以上であることが望ましい。また、その全ポリマーユニット中40%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは93%以上がシス-1, 4-結合の構造であることが望ましい。ポリブタジエンゴムのムーニー粘度が30未満のもの及びシス-1, 4-結合が40%未満のものはゴム組成物が十分な反撥弾性を示さなくなる。

また、ゴム成分中のポリブタジエンゴムの含有量は96～0%であり、特に95～60%とすることが好ましい。

なお、上記のゴム組成物において、シリコーンゴムとポリブタジエンゴムとからなるゴム成分100重量部当たり10重量部を越えない量で他のゴム、例えばポリイソブレンゴム、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、NBR、アクリルゴム、クロロブレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム、EPT、熱可塑性エラストマーゴム等を加えても差支えない。

また、硬度調整剤としては（i）アクリル酸、

メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、チグリン酸、ケイヒ酸、アコニット酸などの不飽和カルボン酸、
 (ii) ギ酸、酢酸、ベンジル酸、グリコール酸、D L-マンデル酸、チオグリコール酸、酒石酸、クエン酸、D L-リンゴ酸、カルバミン酸、アジピン酸、アルギン酸、アゼライン酸、n-酪酸、n-カプロン酸、n-カプリン酸、n-カプリル酸などの飽和カルボン酸、(iii) 安息香酸、サリチル酸、トリメリット酸、フタル酸、タンニン酸、テトラクロルフタル酸などの芳香族カルボン酸、(iv) N-アセチルグリシン、β-アラニン、D L-アスパラギン酸、L-グルタミン、グリシン、L-グルタミン酸、D L-メチオニン、D L-フェニルアラニン、N-フェニルグリシン、L-チロシンなどのアミノ酸、(v) アリルアルコール、塩化アリルジアリルフタレート、酢酸アリル、ジアリルアミン、ベンザルアセトン、ジアリルマレートなどの不飽和化合物、(vi) 上記(i) ~ (v) 記載の化合物のエステル、ラクトン、ハ

ロゲン化物、無水物、アミド、イミドラクタム、ヒドラジト、アジドなどの誘導体、(vii) 上記(i) ~ (vi) 記載の化合物とZn、Na、Ca、Mg、Baなど1~3の原子価を有する金属イオンを含んで加熱硬化時に重合反応を起して硬度を上昇させる調整剤などが用いられるが、特に(vii)のものが好適である。

なお、硬度調整剤としてはこれらの1種を単独で用いてもよく又は2種以上を併用してもよい。

硬度調整剤の使用量は特に制限されないが、ゴム成分100重量部に対して5~60重量部とすることが好ましい。

また、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、けい酸マグネシウム、けい酸アルミニウムなどの補強性フィラー及びフェノール樹脂、クマロン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリビニルアルコール、メタクリル樹脂、石油樹脂、ポリア

BEST AVAILABLE COPY

ミド、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート、フッ素樹脂などの有機フィラーから選ばれる1種又は2種をそれぞれ単独でもしくは(i) ~ (vii)の成分と同時に用いることができる。

次に、重量調整剤は、例えば本発明のゴム組成物をゴルフボール用に使用する場合、ゴルフボールの重量規格を満たすために用いられ、ゴルフボール用には架橋ゴム組成物の比重を1.0~1.5にするような適宜な量を加えられる。この場合、重量調整剤としては、酸化亜鉛、硫酸バリウム、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、二硫化モリブデン、炭酸カルシウム、けい酸アルミニウム、けい酸マグネシウム、黒鉛、金属粉、けい砂、軽石粉、スレート粉、雲母粉、アスベスト、ガラス球などが挙げられ、特にその比重が1.5以上のものが好適に用いられる。これら重量調整剤はその1種又は2種以上を混合して使用することができる。

また、硬化剤としては、第三ブチル・ヒドロペルオキシド、クメン・ヒドロペルオキシド、ジ-

第三ブチル・ペルオキシド、第三ブチル・クミル・ペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチル・ペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチル・ペルオキシ)ヘキシン-3-ジクミル・ペルオキシド、ベンゾイル・ペルオキシド、第三ブチル・ペルオキシ・イソプロピル・カルボナート、1,1-ビス(第三ブチル・ペルオキシ)-3,3,5-トリメチル・シクロヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイル・ペルオキシド、1,3-ビス(第三ブチル・ペルオキシ・イソプロピル)ベンゼン、第三ブチル・ペルオキシ・ベンゾエート、p-クロロ・ベンゾイル・ペルオキシド、n-ブチル-4,4-ビス(第三ブチル・ペルオキシ)バレレート、第三ブチル・ペルベンゾエートなどの有機ペルオキシド、硫黄、樹脂加硫剤(キノンジオキシム、フェノール類-アルデヒド類縮合体及びこれらの誘導体)の1種又は2種以上が用いられ得るが、これら硬化剤のなかでは有機ペルオキシド化合物が好適に用いられる。

これらの硬化剤の使用量も制限されないが、上記ゴム成分100重量部に対して0.2~10重量部、好ましくは0.4~4重量部、更に好ましくは0.6~1.6重量部とすることが望ましい。

なお、上述した硬度調整剤、重量調整剤及び硬化剤に加え、更に必要によっては老化防止剤などを配合することができる。ここで、老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、モノフェノール系、ビスフェノール系、トリスフェノール系、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒドロキノン誘導体、ワックス類などの通常使用されるゴム組成物用老化防止剤が用いられ得る。

本発明のゴム組成物は、例えば約150℃で20~30分間加熱することにより架橋される。この場合、上記のゴム成分、硬度調整剤、重量調整剤、硬化剤よりなるゴム組成物を架橋して架橋ゴム組成物を得る場合は、その使用目的により適宜な性状を有するように配合成分、架橋条件等が選定されるが、架橋ゴム組成物をゴルフボールの

コア材料として用いる場合、そのJISA硬度は80~97、より好ましくは85~95とすることが望ましく、かつ比重が1.0~1.5の範囲にあるものが望ましい。硬度が80以下の場合には、上記架橋ゴム組成物を用いたゴルフボールのコア材料は細い弾性帯の巻き付け時及びカバー材料の被覆作業時などに変形を生じ、また硬度が97以上の場合には、ゴルフボールの打撃のフィーリングを損ねる結果となることがある。

以上説明したように、本発明のゴム組成物はシリコン単位で重合度が800以上であるシリコンゴム4~100%とムーニー粘度が30以上であって全ポリマーユニット中のシス-1,4-結合が40%以上であるポリブタジエンゴム96~0%とよりなるゴム成分に硬度調整剤、重量調整剤及び硬化剤を配合してなるものであり、本発明の架橋ゴム組成物は優れた高反発弾性を示すため、上述したようにゴルフボール用材料、特にコア材料に好適に用いられるのみならず、テニス、野球などのボール類、玩具類、低燃費タイヤのサ

BEST AVAILABLE COPY

イドウォール、靴、ゴムバネなどの高反発弾性もしくはエネルギー損失の少ないことを要求される部材に有効に用いることができるものである。

なお、本発明に係るゴム組成物は上記のようにゴルフボール用として好適に用いられ、ゴルフボールの飛距離を増大させることができるものであるが、この場合ゴルフボール用としては特にツーピースボールのコア材料、ワンピースボール材料、系捲きゴルフボールのコア材料として有効に使用されるものである。ここで、ツーピースボール等を製造する場合はコアをカバーで被覆するが、カバー材料としてはエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩よりなるアイオノマー樹脂が好ましい。この場合、不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、また金属塩を形成する金属としてはNa、Mg、Zn等が挙げられる。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

〔実施例、比較例〕

第1表に記載した配合処方に従い、実施例及び比較例のゴルフボールを製造した。

即ち、第1表に示した各原料を表面温度40℃以下のロールで混練し、シートを作成した。このシートを適当な大きさの金型に充填し、温度150℃、加熱時間20~30分の条件で加熱硬化した後、脱型した。次いで、厚さ2.2mmのアイオノマー樹脂カバーで被覆一体化し、ツーピースボールを製造した。

次に、これらのツーピースボールにつきゴルフボール打撃試験機を用いて初速度、飛距離等の性能を測定した。各ツーピースボールの物性、性能を第2表に示す。

第 1 表

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
シリコーンゴム *1	10	20	100	20	—
ポリブタジエンゴム *2	90	80	0	80	100
天 然 ゴ ム	—	—	—	5	—
硬度調整剤アクリル酸	25	25	40	25	25
重量調整剤酸化亜鉛	45	45	45	45	45
硬 化 剤 ジクミル・ペルオキシド	1.2	1.2	1.2	1.2	—
老化防止剤 2, 2'-メチレンビス(4- メチル-6-tert-ブチル フェノール)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

*1 : 重合度7000のものを用いた。また、 $\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array} \right)_n$ において

Rの割合はメチル基が94%、ビニル基は6%である。

*2 : ムーニー粘度44、シス体含量95%のものを用いた。

第 2 表

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
硬度(JISA)	94	92	90	92	94
比 重	1.21	1.22	1.27	1.22	1.21
レジリエンス(%)	78.4	76.2	75.8	74.3	67.9
初 速 度 (m/s)*3	69.64	69.53	69.19	69.37	68.36
飛距離(m)*4	209.8	208.4	205.2	206.3	201.5

*3 : ヘッドスピード48m/sで打撃した時のボールの初速度。

*4 : ゴルフボール打撃試験機(ツルテンペー社製)を用いてヘッドスピード45m/sで打撃した時のボールの飛距離。

第2表に示したように、本発明のゴム組成物を用いたゴルフボールは飛距離が向上することが認められた。

出 願 人 株 式 会 社 フ リ チ ス ト ン

代 理 人 弁 理 士 小 島 隆 司

BEST AVAILABLE COPY